

Рис. 1 Влияние способа приготовления Mo/ZSM-5 катализаторов на конверсию метана (а) и выход продуктов за 20 минут реакции неокислительной конверсии метана (б)

Максимальная конверсия метана на всех исследуемых катализаторах достигается в первые 20 минут реакции, что указывает на короткий индукционный период (рис. 1а). При дальнейшем увеличении времени реакции конверсия метана снижается. Наиболее высокая конверсия наблюдается на катализаторах К-3 и К-4, полученных на основе цеолита в NH_4 -форме, и составляет 12,4 и 11,8 %, соответственно. Катализаторы Mo/ZSM-5, полученные с использованием Н-формы цеолита, проявили меньшую активность по сравнению с катализаторами, полученными из NH_4 -формы цеолита. Мо-содержащий катализатор (К-5), полученный с использованием непрокаленного от ГМДА цеолита в Na-форме, также проявил активность в данном процессе. Конверсия метана на нем в первые 20 мин реакции составила 10 %, после чего его активность резко падает.

Анализ состава газообразных продуктов показал, что основными продуктами реакции являются этан и этилен, выход которых не превышает 1 %, а также в незначительном количестве присутствует водород.

В жидких продуктах реакции содержатся бензол, толуол и нафталин (рис. 1б), причем количество бензола значительно превышает содержание нафталина. Наибольшее количество бензола на всех исследуемых образцах Mo/ZSM-5 образуется в первые 20-60 минут реакции. Максимальный выход бензола в первые 20 минут процесса неокислительной конверсии метана наблюдается на катализаторе К-2, полученном на основе цеолита в Н-форме, и составляет 6,8 %. Максимальное количество нафталина в первые 20 минут реакции образуется на Mo/ZSM-5 катализаторе (К-3), приготовленном на основе цеолита в NH_4 -форме, и составляет 3 %.

Таким образом, для процесса неокислительной конверсии метана получены Mo/ZSM-5 катализаторы с использованием различных форм цеолита (Na-, NH_4 - и Н-форма), синтезированного с использованием ГМДА в качестве темплата. Показано, что кислотные и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов зависят от формы цеолита и количества термообработок, используемых в процессе их приготовления. Установлено, что наибольшей каталитической активностью в реакции дегидроароматизации метана обладают Mo/ZSM-5 катализаторы, приготовленные с использованием NH_4 -формы цеолита.

Литература

1. Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions // Catal. Lett. – 1993. – V. 21. – P. 35-41.
2. Araya A., Lowe B.M. Zeolite synthesis in the $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 180 °C // J. Catal. – 1984. – V. 85. – P. 135-142.
3. Ma S., Guo X., Zhao L., Scott S., Bao X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology // J. Energy Chem. – 2013. – V. 22. – P. 1-20.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАБУХАНИЯ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В КСИЛОЛЕ

Та Куанг Кыонг

Научный руководитель – д.т.н., проф. В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из побочных продуктов производства этилена и пропилена является дициклопентадиен [1]. Полимерные продукты на его основе обладают хорошими физико-механическими характеристиками, устойчивостью к низким и высоким температурам, высокой стойкостью в агрессивной среде [2]. Полидициклопентадиен (ПДЦПД) используется для изготовления деталей транспортных средств, корпусов больших приборов, ударопрочных контейнеров и др [3].

В данной работе, мы исследовали влияние температуры полимеризации на степень набухания ПДЦПД получен при разных температурах (с 120 °C до 200 °C) с концентрацией катализатора Граббса второго поколения 0.01 % (от массы мономера).

Методика эксперимента. Очистку мономера проводим в роторном испарителе BUCHIR-215 нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при 103°C в течение 4 часов. Затем проводим

предварительную отгонку с вакуумом при 95°C для удаления низкокипящих примесей, после чего поднимаем температуру до 100°C и отгоняем чистый дициклопентадиен.

К дициклопентадиену добавляли 0,2 % ингибиторов окисления (смесь Ирганокс 1010 + Иргарокс 168 с массовым соотношением 1:1). В полученную смесь при интенсивном перемешивании добавляли катализатор Граббса с концентрацией 0,01 % от массы мономера, заливали и выдерживали в металлической форме при температуре 80 °C в течение 30 минут. Затем нагревали до температуры полимеризации со скоростью 4°C/мин, выдерживали при заданной температуре в течение 60 мин и охлаждали до температуры 20-25 °C.

Образцы для проведения испытания вырезали с помощью фрезеровального станка Roland EGX 350 (Япония). Образцы для испытания имеют размеры 20x30x5мм, масса примерно 3 г. Набухание ПДЦПД проведено в ксилоле.

Расчет степени набухания осуществляли по формуле:

$$\alpha_m = \frac{m - m_0}{m_0} 100\%;$$

где m - масса набухшего образца; m₀ - масса исходного образца.

Результаты исследования представлены на рисунке.

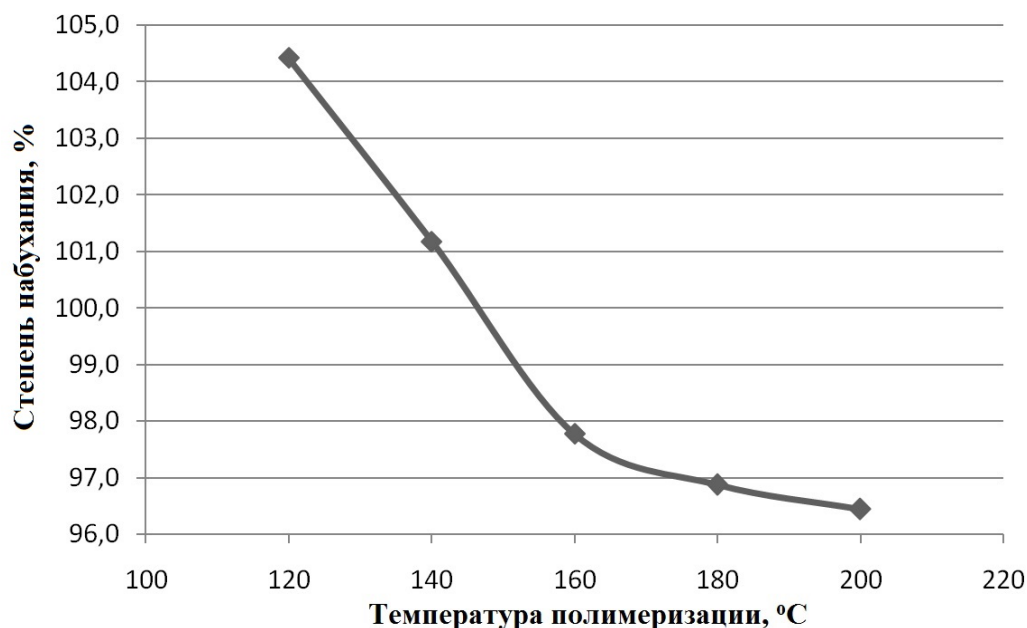


Рис. Зависимость степени набухания ПДЦПД от температуры полимеризации

Из приведенных результатов видно, что с увеличением температуры степень набухания снижается от 104,5 до 96,5 %. Кроме этого можно заметить, что при температуре ниже, чем 160 °C, степень набухания ПДЦПД много больше, чем у ПДЦПД, полученного при температуре выше 160 °C.

Следует отметить, что температуре 160 °C является оптимальной для процесса получения сшитого полимера, дальнейшее ее повышение до 200 °C нецелесообразно.

Литература

1. Варшавер Е. М. и др. К вопросу повышения эффективности использования побочных продуктов пиролиза //Химия и технология топлив и масел. – 1974. – №. 3. – С. 7.
2. LaPointe A. M. Metathesis Polymerization. Advances in Polymer Science, Volume 176 Edited by Michael R. Buchmeiser (University of Innsbruck). Springer: Berlin, Heidelberg, New York. 2005. – 142 pp. SBN 3-540-23358-X. – 2005.
3. Волостнова О.И., Мингазетдинов И.Ф. Применение новых полимерных материалов в машиностроении. Прикладные аспекты химической технологии полимерных материалов и наносистем (Полимер-2009): материалы III Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных. Бийск: АлтГТУ. 2009. С. 22-24.